

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B22F 1/00

H01G 9/042 H01G 9/052

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97180677.2

[43] 公开日 2000 年 1 月 5 日

[11] 公开号 CN 1240377A

[22] 申请日 1997.11.5 [21] 申请号 97180677.2

[30] 优先权

[32] 1996.11.7 [33] US [31] 60/029,561

[32] 1997.11.3 [33] US [31] 08/962,830

[86] 国际申请 PCT/US97/19949 1997.11.5

[87] 国际公布 WO98/19811 英 1998.5.14

[85] 进入国家阶段日期 1999.6.16

[71] 申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 詹姆斯·A·法伊夫 刘 嘉

罗杰·W·斯蒂勒

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 9 页

[54] 发明名称 钨粉和钨电容器

[57] 摘要

本发明公开了一种片状钨粉以及用这种片状钨粉制成的电容器。公开了 BET 表面积至少为约 0.50 米²/克的钨粉和由这种钨粉制成的电容器、以及掺杂的氧含量至少为 2000ppm 的钨粉。还公开了钨阳极中降低直流电泄漏的方法。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种片状钨粉.
2. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末被附聚.
- 5 3. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末的 BET 表面积至少为 0.15 米²/克.
4. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末的 BET 表面积至少为 1.0 米²/克.
5. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末的 BET 表面积至少为 2.0 米²/克.
- 10 6. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末的 BET 表面积为 1.0 - 5.0 米²/克.
7. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末的 BET 表面积为 2.0 - 5.0 米²/克.
- 15 8. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末未经氢化.
9. 根据权利要求1的钨粉, 其中所述粉末的斯科特密度低于约 35 克/英寸³.
10. 根据权利要求1的钨粉, 其中将所述粉末制成电容器阳极, 所述阳极的电容量为 30000 - 61000CV/g.
- 20 11. 用权利要求1钨粉制成的电容器.
12. 一种钨粉, 其中当将所述粉末制成电容器阳极时, 所述阳极的电容量为 30000 - 61000CV/g.
13. 根据权利要求12的钨粉, 其中所述粉末被氢化.
14. BET 表面积至少为 0.50 米²/克的钨粉.
- 25 15. 根据权利要求14的钨粉, 具有的 BET 表面积至少为 1.0 米²/克.
16. 根据权利要求14的钨粉, 具有的 BET 表面积为 1.0 - 5.0 米²/克.
17. 根据权利要求14的钨粉, 具有的 BET 表面积至少为 2.0 米²/克.
18. 根据权利要求14的钨粉, 具有的 BET 表面积为 2.0 - 4.0 米²/克.
19. 根据权利要求14的钨粉, 具有的 BET 表面积为 2.0 - 5.0 米²/克.
- 30 20. 根据权利要求14的钨粉, 其中所述钨粉未经氢化.
21. 根据权利要求14的钨粉, 其中所述钨粉被附聚.

22. 用含权利要求 14 铌粉的配方制备的电容器。
23. 根据权利要求 22 的电容器, 其中所述粉末在 1200 - 1750 °C 的温度下进行烧结。
24. 根据权利要求 22 的电容器, 其中所述粉末在 1200 - 1450 °C 的温度下进行烧结。
- 5 25. 根据权利要求 22 的电容器, 其中所述粉末在 1250 - 1350 °C 的温度下进行烧结。
26. 用含权利要求 15 铌粉的配方制备的电容器。
27. 用含权利要求 16 铌粉的配方制备的电容器。
- 10 28. 用含权利要求 17 铌粉的配方制备的电容器。
29. 用含权利要求 21 铌粉的配方制备的电容器。
30. 根据权利要求 14 的铌粉, 具有的磷含量低于约 400ppm。
31. 根据权利要求 14 的铌粉, 具有的磷含量低于约 100ppm。
32. 根据权利要求 14 的铌粉, 具有的磷含量低于约 25ppm。
- 15 33. 根据权利要求 22 的电容器, 其中所述的电容器是在 30 - 50 伏特的电压下制成的。
34. 根据权利要求 22 的电容器, 其中所述电容器具有直流电泄漏低于约 5.0na/CV。
35. 根据权利要求 22 的电容器, 其中所述电容器具有直流电泄漏为
- 20 5.0 - 0.50na/CV。
36. 根据权利要求 26 的电容器, 其中所述的电容器是在 30 - 50 伏特的电压下制成的。
37. 由铌粉制备的铌阳极中降低直流电泄漏的方法, 包括用足够量的氧掺杂所述铌粉, 以降低直流电泄漏。
- 25 38. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述的铌粉掺杂有至少 2000ppm 的氧。
39. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述的铌粉掺杂有 2000 - 10000ppm 的氧。
40. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述的铌粉掺杂有 3000 - 7000ppm
- 30 的氧。
41. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述的阳极是在 30 - 50 伏特的电

压下制成的。

42. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述的阳极是在约 40 伏特的电压下制成的。

43. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述铌粉的磷含量低于约
5 400ppm.

44. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述铌粉的磷含量低于约
100ppm.

45. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述铌粉的磷含量低于约 25ppm.

46. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述阳极在 1200 - 1750 °C 的温度
10 下进行烧结。

47. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述阳极在 1200 - 1450 °C 的温度
下进行烧结。

48. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述阳极在 1250 - 1350 °C 的温度
下进行烧结。

15 49. 氧掺杂含量至少为 2000ppm 的铌粉。

50. 根据权利要求 49 的铌粉, 具有的氧掺杂含量为 2000 -
20000ppm.

51. 根据权利要求 49 的铌粉, 具有的氧掺杂含量为 2750 -
10000ppm.

20 52. 根据权利要求 49 的铌粉, 具有的氧掺杂含量为 4000 - 9000ppm.

53. 用权利要求 49 的铌粉制成的电容器。

54. 根据权利要求 25 的电容器, 在其表面上还含有氧化铌膜。

55. 根据权利要求 54 的电容器, 其中所述膜含有五氧化铌膜。

56. 根据权利要求 14 的铌粉, 具有的氧含量低于约 2000ppm.

说明书

钽粉和钽电容器

5 发明背景

本发明涉及钽粉和使用钽粉制备的电容器以及钽粉和电容器的制备方法。

许多年来，各种研究的目的是发展钽电容器，因为其氧化物的介电常数高，并且与各种其它金属相比，钽的成本较低。最初，该领域的研究者们都认为有可能将钽用作钽电容器的代用品。因此，许多研究都是致力于确定用钽代替钽的适用性。

但是，在这些研究中，有人断言钽存在严重的需解决的基本缺陷，由此推测钽不适合用作钽的代用品。(参见《电子化学协会》杂志，第 408C，1997 年 12 月)。在其它方面的研究中，也有人得出这样的结论：由于钽存在各种物理和机械问题，例如场结晶，使得它们在固态电容器中几乎不能使用。(《电子元件科学和工艺》，第 1 卷，第 27 - 37 页(1974))。此外，在其它的研究中，研究者们断言在钽上阳极化形成的钝化膜与用钽所得到的电性能不同，使用钽会导致复杂化，而用钽则不会出现这种情况。(参见《电子化学文摘》，第 40 卷，第 16 期，第 2623 - 26 页(1995))。因此，尽管最初希望将钽作为钽合适的代用品，但是，有证据表明在电容器行业中，不可能将钽用作钽的代用品。

除了钽电容器外，市场上有一种铝电容器。但是，铝电容器的性能特性明显地与钽电容器不同。

目前，电路的驱动力朝着较低的等效串联电阻(ESR)和等效串联电感(ESL)方向增加。当集成电路(IC)的性能随着亚微型几何构型增加时，就需要较低的动力供电电压和噪声极限。同时，增加 IC 的速度，就需要较高的动力。这些需求间的矛盾要求有更好的动力操纵，而通过分布的动力供电可实现这种需要，动力供电需要较大的电流以去耦噪声。增加 IC 的速度也意味着减少开关次数和提高电流瞬变。因此，还必须对电路进行设计，以减少瞬变负荷响应。如果电路具有足够大的电容量，但 ESR 和 ESL 较低，

那么就可满足这种宽范围的要求。

铝电容器的电容量是所有类型的电容器中最大的。ESR 随着电容量的增大而降低。因此，目前使用大的成组的高电容量的电容器以满足上述要求。但是，铝电容器不能真正满足设计者的低 ESR 和 ESL 的要求。具有电
5 解液的机械结构除了具有高阻抗以外，固有地产生了 100 毫欧姆的 ESR。

发明概况

本发明的一个目的是提供片状钽粉。

10 本发明的另一个目的是提供钽粉，它们优选具有高表面积和物理性能，使得可用这种钽粉制备高电容量的电容器。

本发明的第三个目的是提供钽粉，当用这种钽粉制成电容器时，直流电(DC)泄漏较低。

15 本发明的第四个目的是提供一种在钽粉制成的电容器中降低直流电泄漏的方法。

本发明的其它特征和优点可通过下文的描述示出，部分通过描述将显而易见，或者通过实施本发明而了解到。

本发明涉及片状钽粉，本发明的其它方面涉及 BET 表面积至少为约 0.15 米²/克的任何钽粉。

20 本发明还涉及一种钽粉，当用它们制成电容器阳极时，阳极具有的电容量为约 30000 - 61000 CV/g。

另外，本发明涉及氧含量至少为约 2000ppm 的钽粉。

此外，本发明涉及在钽粉制成的钽阳极中降低直流电泄漏的方法，包括在钽粉中掺杂足够量的氧以降低直流电泄漏。

25 应该清楚：正如所要求的，上述一般的描述和下文详细的描述仅是一种示例和解释，旨在进一步说明本发明。

附图的简要说明

30 图 1 是当制成阳极并在 1750 °C 下烧结时，钽粉的 BET 表面积和其相应电容量的曲线图。

图 2 是当制成阳极并在 1600 °C 下烧结时, 铌粉的 BET 表面积和其相应电容量的曲线图。

图 3 是当制成阳极并在 1450 °C 下烧结时, 铌粉的 BET 表面积和其相应电容量的曲线图。

5 图 4 是当制成阳极并在 1300 °C 下烧结时, 铌粉的 BET 表面积和其相应电容量的曲线图。

图 5 是铌阳极的各种烧结温度和其相应计算的最大电容量的曲线图。

图 6 是当制成阳极并在不同温度下烧结和采用形成电压为 50 伏特时, 铌粉的氧掺杂量及其相应直流电泄漏的曲线图。

10 图 7 是当制成阳极并在不同温度下烧结和采用形成电压为 30 伏特时, 具有各种氧掺杂量的铌粉及其相应直流电泄漏的曲线图。

图 8 是当制成阳极时, 铌粉中掺杂不同量磷的效果和其相应电容量的曲线图。

15 图 9 是当制成阳极时, 铌粉中掺杂不同量磷的效果和其相应直流电泄漏的曲线图。

发明的详细描述

20 本发明一方面涉及片状铌粉。片状铌粉的特征是呈平的板状和/或小片状。此外, 片状铌粉的纵横比(直径与厚度之比)为约 3 - 300, 优选地为约 3 - 30。片状铌粉因其几何形状而具有增大的表面积。片状铌粉的 BET 表面积优选至少为 0.15 米²/克, 更优选地至少为约 1.0 米²/克, 特别优选地至少为约 2.0 米²/克。片状铌粉的 BET 表面积的优选范围为约 1.0 - 5.0 米²/克, 更优选地为约 2.0 - 5.0 米²/克或 2.0 - 4.0 米²/克。所述 BET 范围是按预附聚的片状铌粉计。

片状铌粉会发生附聚。片状铌粉还可被氢化或未经氢化。片状铌粉的斯科特密度优选地低于约 35 克/英寸³, 更优选地低于约 12 克/英寸³, 特别优选地低于约 5 克/英寸³。附聚片状铌粉的流速优选地大于 80 毫克/秒, 更优选地为约 80 - 500 毫克/秒。

30 片状铌粉可通过取一铌块料并将它们在氢气中进行氢化, 使坯料脆化而制备。可将经氢化的块料破碎成多角形粉末, 例如使用颚式破碎机进行。

随后可通过真空加热以除去氢，然后使经脱气的多角形粉末进行研磨，例如使用搅拌的球磨机进行，粉末被分散在诸如乙醇的液体介质(含水或不含水)中，通过由转杆作用而运动的不锈钢球的冲击，而形成片状粉末。通过氢脆化作用，接着使片体进行冲击研磨，例如用流化床喷射磨进行研磨。

5 旋涡(Vortec)研磨或其它合适的研磨，可制成各种大小的片体。

任选地，例如通过掺杂可使片状铌粉具有高氧含量，氧掺杂量可至少为约 2000ppm，更优选地为约 2000 - 20000ppm，特别优选地为约 2750 - 10000ppm，尤为优选地为约 4000 - 9000ppm。用氧掺杂铌粉的过程可用各种方式进行，包括但不限于在 900 °C 的真空下进行重复加热并在空气中进行冷却。

10

此外，片状铌粉中也可单独掺杂磷或与氧一起掺杂磷。铌粉中掺杂磷也是任选的。在本发明的一个实施方式中，铌粉中磷的掺杂量低于约 400ppm，优选地低于约 100ppm，更优选地低于约 25ppm。

根据本文给出的实施例，磷的掺杂量对使用含有各种量的磷掺杂剂的铌粉制成的阳极的直流电泄漏和电容量都不重要。此外，在本发明的一个实施方式中，由于磷对用铌粉制成的某些阳极的直流电泄漏和电容量影响很小或没有影响，因此，磷的含量较低，甚至可忽略，或没有。

在本发明的另一个实施方式中，涉及铌粉中含有大量氧的铌粉(例如片状、多角形、粒状和其混合物)，氧含量可按上述相同的方式实现。铌粉中的氧含量优选地至少为约 2000ppm，更优选地为约 2000 - 20000ppm，铌粉中氧含量的其它优选范围为约 2750 - 10000ppm，至少为约 4000 - 9000ppm。就这些铌粉而言，实施方式中同样仅涉及片状铌粉，某些实施方式中铌粉的磷含量相当低，优选地，在这类实施方式中，磷含量(作为掺杂剂)低于约 400ppm，更优选地低于约 100ppm，特别优选地低于约 25ppm。

25 在本发明的其它实施方式中，涉及这样的铌粉(例如片状、多角形、球状和它们的混合形)，它们具有的 BET 表面积至少为约 0.5 米²/克，优选地至少为约 1.0 米²/克，更优选地为约 1.0 - 5.0 米²/克，特别优选地为约 2.0 - 5.0 米²/克。BET 范围按预附聚的铌粉计。铌粉可被氢化或未经氢化。此外，铌粉可发生附聚。该实施方式中的铌粉可掺杂氮，而且，就某些用途而言，铌粉中的氧含量可低于约 2000ppm。

30

对于具有任何几何形状和 BET 表面积的片状铌粉或铌粉的制备来说，

实施例给出了制备铌粉的优选步骤，随后可将铌粉制成片状或其它几何形状。一般来说，该制备过程按下文方式进行，实施例提供了具体细节，说明了制备本发明铌粉的优选实施方式。

通常，在 BET 表面积至少为 $0.5 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的铌粉制备过程中，通过真空
5 加热对铌块进行氢化，形成可破碎成粉末的脆性块。粉末中的氢任选地可通过真空加热颗粒而除去。通过对粉末进行研磨，优选通过研磨机研磨过程可得到各种 BET 表面积。BET 表面积较高的粉末通常需要较长的研磨时间。例如，研磨时间大约为 60 分钟时，BET 表面积大约为 $1.0 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。要得到更高的 BET 表面积，将需要更长的研磨时间，要使 BET 表面积达到约
10 $4 - 5 \text{ 米}^2/\text{克}$ 或更高，研磨时间大约为 24 小时或更长。在研磨机中进行研磨是制备高 BET 表面积铌粉的一种途径。在制备这类高表面积铌粉时，优选使用 30-SL Union Process 研磨机，它使用 1000 磅 $3/16''$ SS 介质，研磨机中装有约 80 磅的铌粉，转速设置在约 130 转/分钟。另外，研磨机中将装有足够量的介质，例如乙醇，其量大约为 13 加仑或以上。在研磨后，对铌粉
15 进行热处理，优选地，铌粉中可含有磷，以便在热处理期间有助于减小表面积的降低。热处理可在任何足以产生附聚的温度下进行，优选是不降低表面积。可使用的热处理温度大约为 1100°C ，时间为 30 分钟。但是，温度和时间都可改变，目的是确保高表面积不被降低。上述各种铌粉的另外特征是由本发明铌粉制成的电容器产生的电性能。通常可将本发明铌粉压
20 制成阳极，并在适当的温度下对压制的铌粉进行烧结，然后阳极化阳极，制成随后可测试其电性能的产品/电容器阳极。

另外，本发明的其它实施方式涉及由用本发明铌粉制成的电容器。用本发明的一些铌粉制成的阳极具有的电容量为约 $30000 - 61000 \text{ CV/g}$ 。在制备本发明的电容器阳极时，所使用的烧结温度应为可制成具有要求性能
25 的电容器阳极的温度。烧结温度优选地为约 $1200 - 1750^\circ\text{C}$ ，更优选地为约 $1200 - 1400^\circ\text{C}$ ，特别优选地为约 $1250 - 1350^\circ\text{C}$ 。

由用本发明铌粉制备的阳极优选地在低于约 60 伏特，更优选 30 - 50 伏特，特别优选在 40 伏特的电压下形成。用本发明铌粉制备的阳极的工作电压为约 4 - 16 伏特，更优选地为约 4 - 10 伏特。此外，用本发明铌粉
30 制成的阳极的直流电泄漏低于约 5.0 na/CV 。在本发明的一个实施方式中，用本发明的一些铌粉制成的阳极具有的直流电泄漏为约 $5.0 - 0.50 \text{ na/CV}$ 。

本发明还涉及一种本发明电容器，在其表面上有氧化铌膜，优选地，该氧化铌膜包括五氧化铌膜。

本发明的电容器有各种最终用途，例如汽车电子部件；蜂窝状耳机；计算机，例如监测器、母板等；消费电子部件，包括 TV 和 CRT；打印机/复印机；动力供电；调制解调器；计算机笔记本；和磁盘驱动。

下面通过例举本发明的实施例进一步说明本发明。

试验方法

阳极生产:

尺寸: 0.197"(直径)

10 3.5Dp

粉末重量: 341 毫克

阳极烧结:

1300 °C, 10 分钟

1450 °C, 10 分钟

15 1600 °C, 10 分钟

1750 °C, 10 分钟

30V Ef 阳极化:

30V Ef @ 60 °C / 0.1 % H_3PO_4 电解液

20mA/g 恒电流

20 直流电泄漏/电容量 - ESR 试验:

直流电泄漏试验:

70 % Ef(21VDC) 试验电压

60 秒充电时间

10 % H_3PO_4 @ 21 °C

25 电容量 - DF 试验:

18 % H_3PO_4 @ 21 °C

120Hz

50V Ef 重整阳极化:

50V Ef @ 60 °C / 0.1 % H_3PO_4 电解液

30 20mA/g 恒电流

直流电泄漏/电容量 - ESR 试验:

直流电泄漏试验:

70 % Ef(35VDC)试验电压

60 秒充电时间

10 % H_3PO_4 @21 °C

5 电容量 - DF 试验:

18 % H_3PO_4 @21 °C

120Hz

75V Ef 重整阳极化:75V Ef @ 60 °C / 0.1 % H_3PO_4 电解液

10 20mA/g 恒电流

直流电泄漏/电容量 - ESR 试验:

直流电泄漏试验:

70 % Ef(52.5VDC)试验电压

60 秒充电时间

15 10 % H_3PO_4 @21 °C

电容量 - DF 试验:

18 % H_3PO_4 @21 °C

120Hz

20 根据 USP5011742; 4960471 和 4964906 中描述的测试过程测定斯科特密度、进行氧分析、磷分析和 BET 分析, 所有的这些文件都引入本文作为参考。

实施例 1

25 本实施例说明本发明多角形钽粉的实施方式。在 10^{-4} 托的真空、850 °C 的温度下, 加热钽块 120 分钟, 对产生电子束的钽块进行氢化。用 21kPa 的氩气代替真空清洗足够长的时间, 使钽块呈脆性。然后用泵抽真空至-28" 汞柱, 接着回充氩气至-5"Hg。保持压力直到用工作热电偶测定的温度恒定。逐渐输入空气增加压力, 使得工作温度不再上升。在颚式破碎机中将脆性钽块破碎成多角形粉末, 取出粉末, 使其通过 325 号筛(相当于 44 微米的颗粒大小)进行筛分。通过在真空下加热颗粒至 850 °C, 从降低大小的含

30 氢颗粒中除去氢, 直到压力不再受从颗粒中排出的氢的影响, 从而获得一种费歇尔亚筛(Fisher Sub Sieve)大小为 10.6 微米的钽金属多角形粉末, 其斯

科特密度为 2.67 克/厘米³(43.8 克/英寸³)。预附聚的 BET 表面积为 0.17 米²/克, 氧含量为 1770ppm; 氧与 BET 表面积之比为 10400ppm O/米²/克, 流速为 19 毫克/秒。将大约 0.34 克未附聚的多角形钽粉试样压制入直径为约 5 毫米包着 0.6 毫米直径的钽铅丝的阳极模中, 至其密度为 3.5 克/厘米³。在 5 真空(低于 10⁻³Pa), 四个不同的温度, 即 1300、1450、1600 和 1750 °C 下烧结压制钽粉试样 10 分钟, 然后对浸在 0.1 % (重量)磷酸中的阳极施加 50 伏特的 20mA/g 的恒定电流, 进行阳极化, 获得电容器阳极, 随后进行洗涤和干燥。通过对浸在 18 % (重量)硫酸中的阳极进行测定所获得的电容器性能示于表 1 中。在 120Hz 的频率下测定的电容量用微法拉伏特/克(CV/g)和 10 微法拉伏特/厘米³(阳极体积)(CV/cc)的单位表示; 在 35 伏特充电 1 分钟后测定的直流电泄漏用毫微安培/微法拉伏特(nA/CV)的单位表示。

实施例 2

该实施例说明本发明粉末的实施方式, 所述粉末含有多角形和片状粉末的附聚混合物, 在 1 - S Union Process 的搅拌球磨机中研磨(285 转/分钟, 15 90 分钟)加工 2.5 磅主要按实施例 1 方式制备的脱气多角形粉末, 所述粉末被分散在 2400 毫升乙醇介质和 40 磅 3/16" 440SS 介质中, 通过转杆作用而发生运动的不锈钢球的冲击作用下, 将它们制成片状粉末。在按要求将钽粉制成片状后, 将它们取出, 进行洗涤以除去任何存在的乙醇。然后用去离子水、氢氟酸和盐酸的混合物(其量分别为钽的 500 毫升/磅、4 毫升/ 20 磅和 250 毫升/磅)(含 22 毫升/千克 HF 的 18.6 % HCl)洗涤该钽粉, 以除去金属杂质(例如铁、镍、铬和与不锈钢球接触中所带进的杂质), 然后, 再用去离子水洗涤钽粉并进行干燥。在 85°F(30 °C)的空气中干燥酸洗的片状粉末, 具有的纵横比(根据观察显微照片来确定)为 50 - 70。将片状粉末与起始的多角形粉末(按 30:70 的重量比)和含磷粉末, 即 NH₄PF₆(其量应使磷含量达 60ppm)混合, 所加入的磷起晶粒抑制剂的作用, 目的是在随后的附聚 25 热处理中减小表面积的降低。预附聚的 BET 表面积为 0.31 米²/克。将混合粉末在 1100 °C 的真空中加热 30 分钟进行附聚, 以形成附聚团。附聚过程是按如下方式进行的, 泵送物料直到高真空, 以 3 °C/分钟的升温速率, 加热至 700 °C, 并进行排气直到达到高压。以 8 °C/分钟的升温速率, 在高炉 30 中连续加热并保温 30 分钟, 然后在炉中冷却物料, 通过将其置于空气中而进行人工钝化。通过颚式破碎, 将物料破碎成小的附聚颗粒; 使变小的颗



5 粒通过 50 号筛(相当于最大附聚颗粒大小为 300 微米), 斯科特密度为 1.3 克/厘米³(21.7 克/英寸³), BET 表面积为 0.26 米²/克, 氧含量为 3693ppm, 磷含量为 25ppm; 氧与 BET 表面积之比为 14000ppm O/米²/克, 流速为 22 毫克/秒。用附聚粉末制成阳极, 并按实施例 1 的方式测试其电性能, 结果示于表 1 中。

· 实施例 3

本实施例说明本发明粉末的实施方式, 所述粉末含附聚片状粉末。纵横比为约 50 - 70、经酸浸渍的片状粉末主要按实施例 2 所述制备(周期为 60 分钟), 只是将铌粉置于 20.7kPa(3psig)和 850 °C 的氢中进行第二次氢化, 10 制成呈脆性的片状, 然后进行冷却, 在流化床喷射磨(由 Hosokawa 微粉体系, Summit, NJ 提供)中通过本身碰撞, 而降低尺寸, 制成平均颗粒大小为 6 微米(按激光颗粒大小扫描确定)的片状粉末, 预附聚的 BET 表面积为 0.62 米²/克, 通过在氢气氛中进行加热, 以 10 °C/分钟的升温速率, 在真空炉中加热至 1050 °C, 并保温直到炉压降到 100 微米以下而附聚尺寸变小的片状 15 粉末, 使用钽粗粒(10 - 20 目)作为氧吸气剂, 重量比为 1Nb: 1 - 1.5Ta, 然后使炉内充满氢气, 使其压力达 360mmHg, 接着使炉温升至 1200 °C 并保温 1 小时, 排出氢气, 直到炉压降至低于 1 微米, 冷却炉至室温, 在空气中钝化铌粉 30 次, 在此期间每次增加操作压力 20 毛, 并在下次的充填空气之前保持 2 分钟, 通过颚式破碎机降低附聚铌粉的大小, 使其成为附 20 聚铌粉; 使大小降低的附聚片状铌粉通过 50 号筛(相当于最大附聚片状颗粒的大小为 300 微米)进行分离, 它具有的斯科特密度为 1.21 克/厘米³(20.4 克/英寸³), BET 表面积为 0.46 米²/克, 氧含量为 8760ppm; 氧与 BET 表面积之比为 19000ppm O/米²/克, 流速低于 1 毫克/秒。用附聚粉末制备阳极, 按实施例 1 的方式测试其电性能, 结果示于表 1 中。

25 实施例 4

本实施例说明本发明粉末的另一个实施方法, 所述粉末含有高表面积、低氧量的附聚片状铌粉。铌粉按实施例 3 的方法制备, 只是将铌粉在研磨机中研磨 90 分钟, 并在 1150 °C 的真空下热处理 30 分钟, 预附聚的 BET 表面积为 0.85 米²/克, 主要按实施例 3 的方式制备的片状铌粉的氧含量通 30 过在氢气氛中, 在 750 - 850 °C 的温度下加热掺杂有 4 - 5 % (重量) 镁粉的铌粉 2 小时而降低, 镁含量应是按化学计量的铌粉中氧含量的 2 - 3 倍。

冷却后，用硝酸浸渍除去附聚片状钨粉中的残余镁和氧化物，对脱氧的片状钨粉进行水洗、干燥，并通过 50 号筛筛分而进行分离。筛分的片状钨粉具有的斯科特密度为 1.47 克/厘米³(24.1 克/英寸³)，BET 表面积为 0.96 米²/克，氧含量为 3130ppm；氧与 BET 表面积之比为 3260ppm O/米²/克，流速为 76 毫克/秒。用附聚粉末制备阳极，按实施例 1 的方式测试电性能，结果示于表 1 中。

表 1

烧结温度

		1300 °C	1450 °C	1600 °C	1750 °C
10	实施例 1:				
	电容量				
	(CV/g)	8400	7500	6400	5500
	(CV/cc)	40900	37000	33400	30000
	直流电泄漏				
15	(na/CV)	53	2.8	2.3	2.4
	烧结密度				
	(g/cc)	4.9	5.0	5.2	5.5
	实施例 2:				
	电容量				
20	(CV/g)	13600	11900	10000	8200
	(CV/cc)	46000	41600	36900	33400
	直流电泄漏				
	(na/CV)	25	1.7	2.1	2.5
	烧结密度				
25	(g/cc)	3.4	3.5	3.7	4.1
	实施例 3:				
	电容量				
	(CV/g)	32500	21400	13400	7100
	(CV/cc)	114100	94300	73600	45800
30	直流电泄漏				
	(na/CV)	5.8	4.1	2.4	2.0

烧结密度

(g/cc) 3.5 4.4 5.5 6.4

实施例 4:

电容量

5 (CV/g) 31589 21059 12956 7254
(CV/cc) 110562 88448 64780 42799

直流电泄漏

(na/CV) 5.8 5.3 2.6 1.4

烧结密度

10 (g/cc) 3.5 4.2 5.0 5.9

实施例 5

按与实施例 4 相同的方式制备钽粉, 只是在 1250 °C 的真空下进行热处理 30 分钟. 预附聚的 BET 表面积为 0.78 米²/克. 按实施例 1, 用该粉末制备阳极, 所述钽粉具有下列性能特性:

15 CV/g @ 50 Vf 19600(1450 °C) 31040(1300 °C)

烧结密度,

克/厘米³ 4.8 (1450 °C)

直流电泄漏,

na/CV 2.33(1450 °C)

20 BET, 米²/克 0.80

氧, ppm 2815

斯科特密度,

克/英寸³ 24.0

流速, 毫克/秒 97

25 实施例 6

按与实施例 4 相同的方式制备钽粉, 只是在研磨机中研磨钽粉 150 分钟, 并在真空炉中进行热处理, 炉内压力被泵抽到 1 微米, 然后以 50 °C/分钟的升温速率升温至 950 °C, 并保温直到达到高真空, 然后以 15 °C 的阶段升温, 直至温度达到 1250 °C, 并保温 30 分钟. 接着在真空下冷却物料至室温, 钝化 30 个循环, 在每次循环后增加压力 20 毛, 在开始进行下一次充填空气前保持 2 分钟, 然后在 -50 目的破碎机中破碎该粉末, 通过使粉

末与 4 % w/w 镁金属混合而进行脱氧, 并将物料置于甑式炉中并泵抽至 100 微米, 预附聚的 BET 表面积为 1.05 米²/克, 然后向炉内充填氢气至压力达 800 托, 升温至 800 °C 并保温 2 小时, 按与上述实施例 3 相同的方式冷却物料至室温, 在空气中钝化 30 个循环, 用去离子水(500 毫升/磅)、氢氟酸(4 5 毫升/磅)和硝酸(250 毫升/磅)的混合物洗涤物料, 用去离子水漂洗粉末并进行干燥, 按实施例 1, 用铌粉制备阳极, 所述铌粉具有下列性能特性:

	CV/g @ 50 Vf	
	(烧结温度)	24300(1450 °C) 41700(1300 °C)
	烧结密度,	
10	克/厘米 ³	4.0 (1450 °C)
	直流电泄漏,	
	na/CV	1.5(1450 °C)
	BET, 米 ² /克	1.11
	氧, ppm	3738
15	斯科特密度,	
	克/英寸 ³	24.4
	流速, 毫克/秒	112

实施例 7

按与实施例 6 相同的方式制备铌粉, 只是在进行热处理前, 将铌粉与 20 磷混合, 使磷含量达到 56ppm, 预附聚的 BET 表面积为 1.05 米²/克, 按实施例 3 对物料进行氢化、破碎, 热处理, 并按实施例 6 进行脱氧, 按实施例 1, 用铌粉制备阳极, 所述铌粉具有下列性能特性:

	CV/g @ 50 Vf	
	(烧结温度)	29900(1450 °C) 45400(1300 °C)
25	烧结密度,	
	克/厘米 ³	3.7 (1450 °C)
	直流电泄漏,	
	na/CV	1.3(1450 °C)
	BET, 米 ² /克	1.07
30	氧, ppm	3690
	斯科特密度,	

克/英寸³ 23.2
流速, 毫克/秒 76

实施例 8

按与实施例 4 相同的方式制备钽粉, 只是使用 1000 磅 3/16"SS 介质,
5 80 磅钽粉和 13 加仑乙醇在 30 S 研磨机(130 转/分钟)中研磨钽粉 8 小时. 按
与上述相同的方式对研磨粉末进行酸浸渍和洗涤, 物料具有下列性能特
性:

BET, 米²/克 1.39
氧, ppm 8124
10 斯科特密度,
克/英寸³ 3

实施例 9

图 1、2、3 和 4 示出了 CV/g 与各种具有 BET 范围不同的钽粉的 BET
之间的关系. 每幅图表示在具体烧结温度下确定的粉末的 CV/g 测定值. 如
15 图所示, 烧结温度越高, 阳极的表面积损失越大, 当试样在较高的烧结温
度下进行试验时, 对于任何特定的粉末试样来说, CV/g 一般降低(CV/g 与
烧结后的阳极剩余表面积成正比).

如图 1 - 4 所示, 就任何指定的烧结温度而言, 所测得的 CV/g 与试样
的起始 BET 有关. 正如所示出的, 低的 BET, 其净 CV/g 也低. 当 BET 升
20 高时, CV/g 将升高. 对于 BET 高的材料来说, 烧结期间表面积损失的程
度很大, 以致于在烧结后损失这么多表面积, 仅留下用 CV/g 表示的小部分
起始的高表面积, 这样具有最高 BET 的 CV/g 下降. 对此, CV/g 对 BET
的响应表明了, 在烧结后保持最大净比表面积的 BET 值处有一个最大值. 一
般, 如图 1 所示, 烧结温度越低, 会取得有更高 BET 材料的最适宜的 CV/g;
25 相反, 对小的、高 BET 颗粒极具破坏性的高烧结温度, 将获得有较低 BET
的最适宜的 CV/g.

通常在任何指定的烧结温度下都有一个最佳 BET; 设定所有最佳 BET
形成与烧结温度有关的相应表面. 如图 1 所示, CV/g 一般与 BET 成正比,
并示出了 CV/g 与烧结温度的关系. 因此, 图 5 示出了图 1 - 3 各烧结温度
30 下的 CV/g 与烧结温度之间的关系曲线. 图 5 示出的在 1300 °C 下烧结得到
的 CV/g 达 61000.

图 5 是根据实际的和数字校正程序绘制的, 以用来确定图 1 - 3 中每一幅图的最大 CV/g。因为在图 1 - 3 的每一幅图中, 观察到 CV/g 对 BET 的响应有一个最大值, 因此需要通过发现符合每幅图数据的最佳函数的最大值来解决这个问题。CV/g 对 BET 的实际响应是一个随变量而定的复杂函数; 但是, 函数的泰勒级数展开指出所有的函数可通过在单个可变的限定范围内的最先三项泰勒级数来估计(在 BET 情况下)。该近似函数的量作为二次方程($F(x) = ax^2 + bx + c$) 在 x 的任何选定值限定的邻近范围内是有效的。只要 x 的值在邻近范围内, 这种计算是适用的。在每个情况下的最佳 BET 被用作 BET 区域邻近范围的中心, 使得对于接近该值的 BET 来说, 这种估计是最有效的; 因此, 可将符合最佳估计数据的二次方程的最大值看作图 1 - 3 中数据的峰 CV/g。为此, 使用 Microsoft Excel V5.0 中的曲线配件使图 1 - 3 中的数据最好符合二次方程函数, 该软件配件产生的抛物线曲线叠加到图 1 - 3 中测定数据上。图 1 - 3 中符合抛物线的最大值被用作制定图 5 的输入数据。

其次, 采用 Microsoft Excel v 5.0 的曲线配件使图 5 中的最大 CV/g 与烧结温度数据之间的函数关系符合指数性衰减函数。选择指数性衰减作为对最大 CV/g 对烧结温度响应的最佳估计的原因是如图所示的, CV/g 随着烧结温度的提高而下降; 但是, 原则上, CV/g 决不会低于 0.0, 这是因为比表面积不可能小于 0(不可能是负数), 渐近衰减到 0 的指数函数是最简单的函数形式, 它们可与图 5(不会预测是负数 CV/g)的数据一起使用。将按 Microsoft Excel v 5.0 确定的最符合的指数曲线加到图 5 的数据中, 可如上所述, 根据图 1 - 3 的所有数据计算烧结温度为 1300 °C 时的最大 CV/g 值。

图 4 是可获得的 Nb 试样在 1300 °C 烧结进行试验的实际数据; 但是, 由图 4 可见该数据没有峰值, 原因是在 1300 °C 下烧结时, 没有一个试样具有最佳 BET。正如图 1 - 3 中使用的, 该数据符合二次方程函数, 在图 4 情况下, 所示的叠加结果表明在图 1 - 3 的观察峰之后应该有峰存在; 该峰表明 $CV/g > 55000$, $BET > 1.7$ 。显而易见, 在图 4 情况下, 采用用作制定图 5 数据的相同分析而推测的峰 CV/g 显示了最大 CV/g 与由图 5 估计的单独产生的最大值极其接近。两种在 1300 °C 烧结温度下分别测定的最大 CV/g 之间相吻合, 并且很清楚用 $BET > 1.7$ (BET 达 2 或 2 以上)的材料在 1300 °C 烧结条件下进行试验时具有的 $CV/g > 55000$ (CV/g 达 60000)。

表 2

用于图 1 - 4 的试样数据

1300	1300	1450	1450	1600	1600	1750	1750
BET	CV/g	BET	CV/g	BET	CV/g	BET	CV/g
0.8	30302	0.8	22757	0.8	14433	0.8	7972
0.8	30423	0.8	22982	0.8	14754	0.8	8517
1.16	45440	1.16	29916	1.16	16495	1.16	7785
0.96	40797	0.96	29868	0.96	18480	0.96	9958
0.96	35350	0.96	27959	0.96	17742	0.96	9611
0.96	40235	0.96	30147	0.96	18707	0.96	9989
0.96	35481	0.96	27667	0.96	17977	0.96	9611

5

实施例 10

- 对铌粉中掺杂氧的效果进行研究。对分别称重 1 磅的 5 种片状铌粉试样(按实施例 5 制备)进行试验。将一种试样作为对照试样, 在其它 4 种试样中, 使铌粉中的氧含量增加。尤其是在 900 ℃ 的炉中对这 4 种试样进行热处理 30 分钟。然后在空气中, 按与上述实施例中公开的空气钝化类似的方式进行钝化, 然后, 取出 4 种试样中的一种, 将剩余的 3 种试样进行热处理并再次按上述相同的方式进行钝化。如上所述, 随后取出 3 种试样中的一种, 再次重复处理剩余的 2 种试样。接着, 再取出一种试样, 并将最后剩下的试样按如上方式进行热处理和钝化。于是, 制备出进行 0、1、2、3 或 4 次循环热处理的 5 种试样。在试验每种试样的氧含量之前, 使这些试样分别通过 40 目的筛。

15

然后附聚粉末, 在各种烧结温度下进行烧结。按表 3 说明, 根据三种不同的形成电压, 制成阳极。表 3 中也列出了直流电泄漏的结果。由表 3、图 6 和 7 的结果可以看出, 直流电的泄漏随着铌粉中氧含量的增加逐渐递减。在形成电压较低, 例如 30 和 50 伏特时, 直流电泄漏的降低尤为突出。

20

表 3

在 30、50 和 60 伏特时表示 O₂ 对 na/CV 影响的数据

30Vf

	1300	1450	1600	1750
氧气	na/CV	na/Cv	na/CV	na/CV
2725	4.47	1.86	0.89	0.47
4074	3.96	1.41	0.62	0.47
4870	3.49	1.29	0.58	0.45
5539	2.7	1.04	0.55	0.45
6499	2.38	0.95	0.54	0.45
8909	2.25	0.88	0.57	0.54
		50Vf		
			1600	1750
氧气	na/Cv	na/Cv	na/Cv	na/Cv
2725	4.31	3.07	1.84	1.08
4074	4.47	2.55	1.46	1.01
4870	3.96	2.51	1.42	0.99
5539	3.26	2.21	1.29	0.97
6499	3.5	2.09	1.23	0.97
8909	3.85	2.02	1.26	0.97
		60Vf		
			1600	1750
氧气	na/Cv	na/Cv	na/Cv	na/Cv
2725	22.16	25.06	28.64	27.08
4074	19.78	24.07	28.51	28.78
4870	19.11	24.71	28.51	27.67
5539	17.84	21.75	26.62	27.37
6499	17.88	22.37	24.88	25.69
8909	25.2	29.67	33.2	28.99

实施例 11

对钨粉中掺杂磷的效果进行研究。试验按实施例 5 相同的方式制备 6 个钨粉试样，将一个试样作为对照试样，向剩余的 5 个试样中加入足量的 5 磷酸，使其磷含量分别为 5ppm、10ppm、30ppm、100ppm 和 500ppm。

向磷酸中加入 150 毫升的去离子水稀释溶液。将磷酸溶液与粉末混合，将试样在真空炉中干燥。干燥后，分别混合试样，试验其磷含量。结果示于表 4 中。由表 4、图 8 和 9 可以看出由磷掺杂引起的影响较小，值得注意的是磷的掺杂量越大，不会改善直流电的泄漏特性。

5

表 4

P 掺杂的铌试样数据

掺杂的 P(ppm)	阳极 P(ppm)	CV/g(1300 °C)	na/CV(1300 °C)
16	13	33009	22.96
26	13	33614	21.77
69	100	33676	19.53
200	58	33915	21.83
400	204	34213	20.65
		CV/g(1450 °C)	na/CV(1420 °C)
16	0	24095	25.06
26	20	24375	23.4
62	72	24459	24.33
200	50	25348	26.09
400	339	25664	24.69
		CV/g(1600 °C)	na/CV(1600 °C)
16	0	15757	25.51
26	0	15974	24.82
62	0	16131	24.57
200	56	16736	25.83
400	415	17011	27.18
		CV/g(1750 °C)	na/CV(1750 °C)
16		8575	16.39
26		9176	16.69
62		9315	17.35
200		9551	16.54
400		9670	18.74

根据本发明公开的说明书和实施可以认识到，本发明的其它实施方式对于本领域的熟练技术人员来说是显而易见的。应该清楚说明书和实施例仅是起例举作用，而本发明的范围和精神由所附的权利要求书限定。

说明书附图

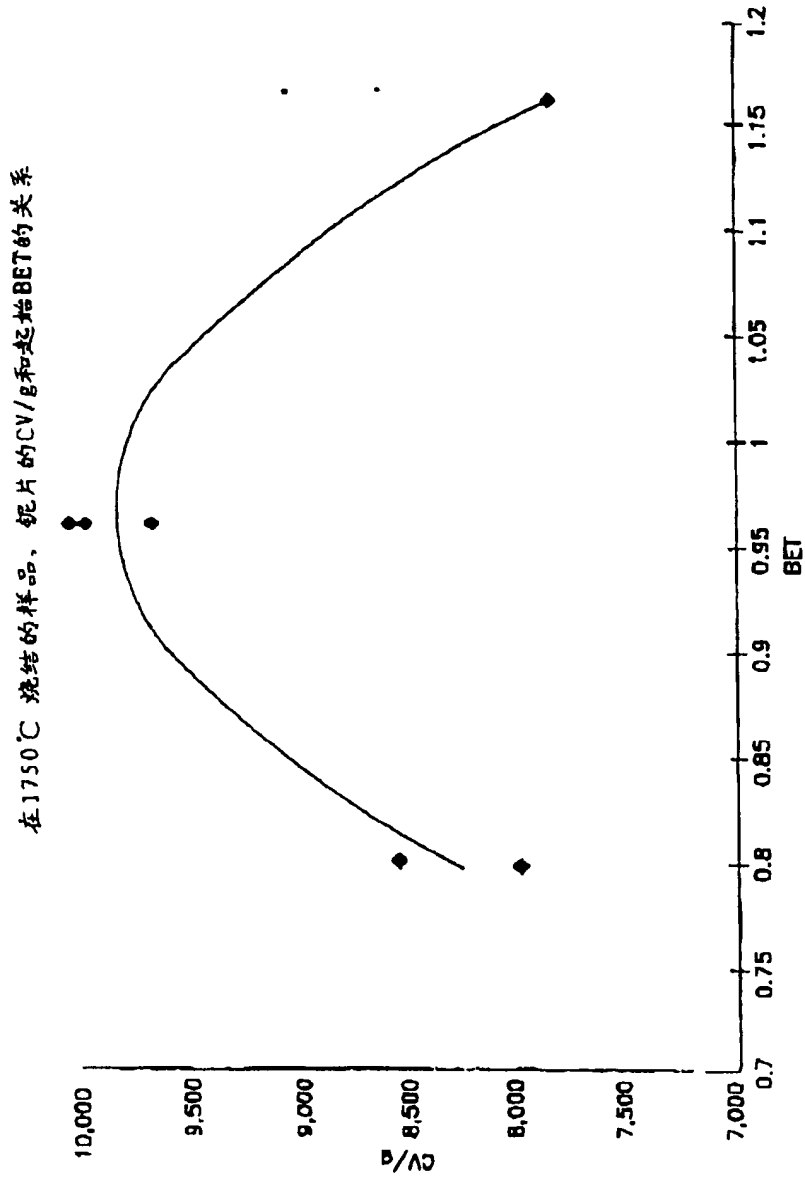


图 1

在1600℃烧结的钨片，其CV/g和起始BET的关系

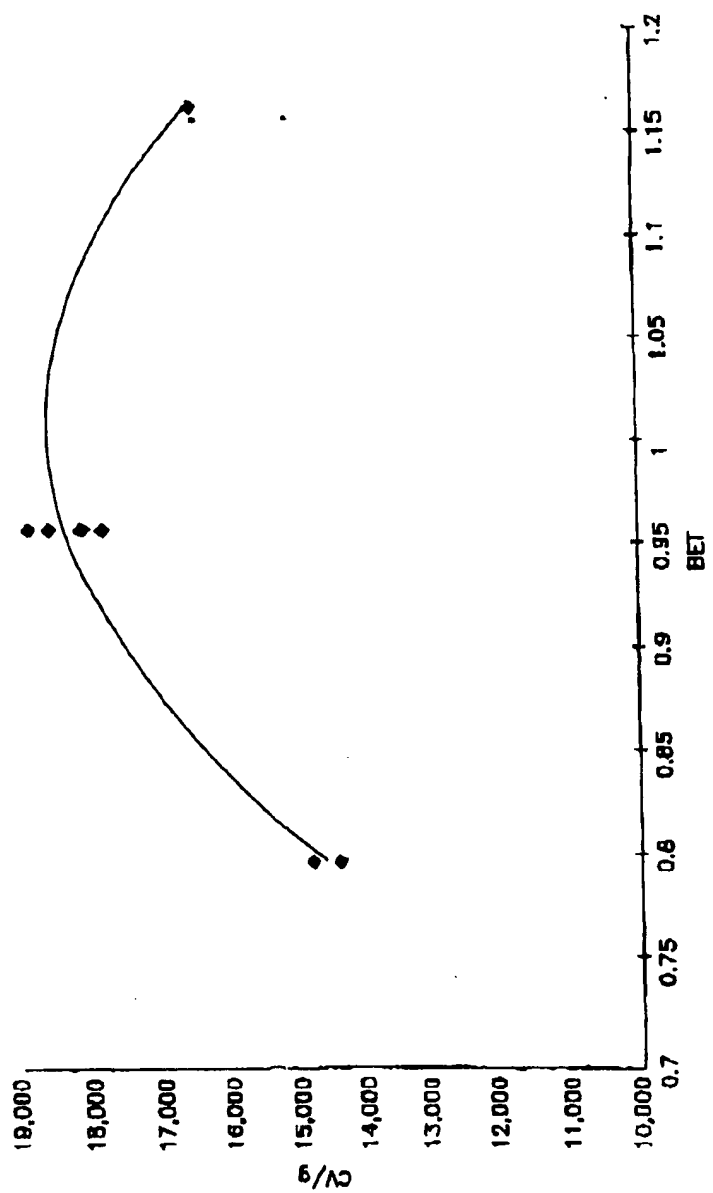


图 2

99.03.15

在1450℃ 烧结的钇片，其CV/g和起始BET的关系

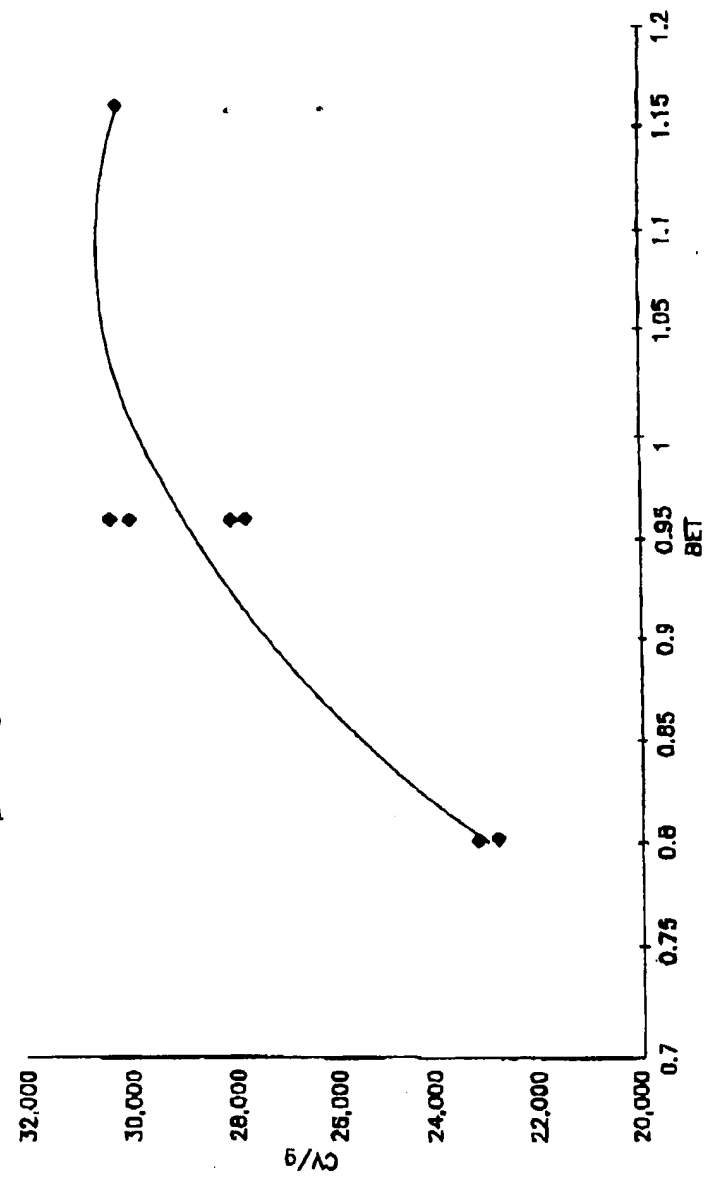


图 3

在1300℃烧结的钨片，其CV/g与BET的关系

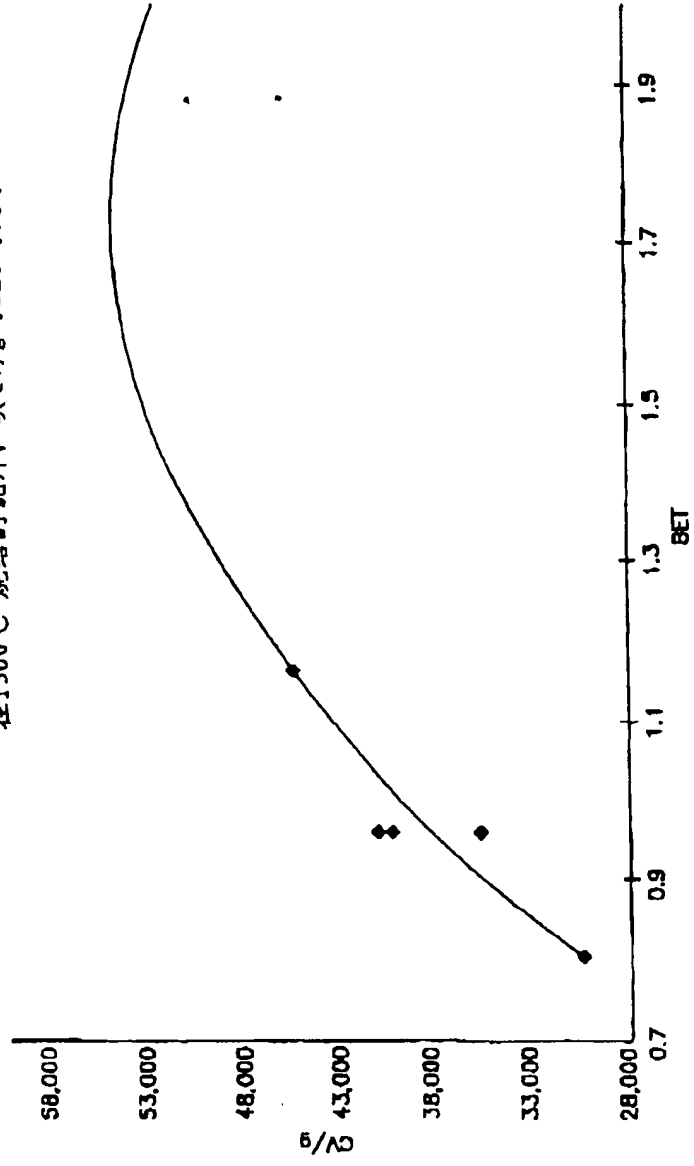


图 4

砷片的最大CV/g与烧结温度的关系

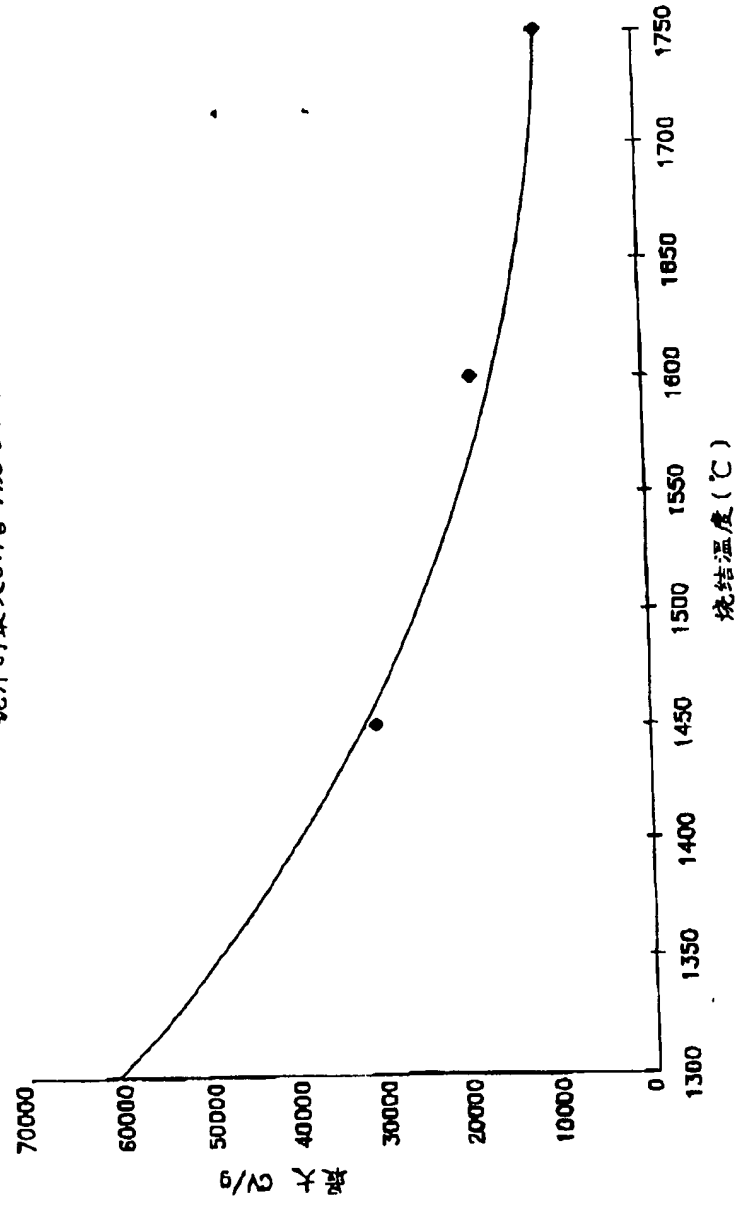


图 5

硅片的 50 Vf na/CV 与粉末氧含量的关系

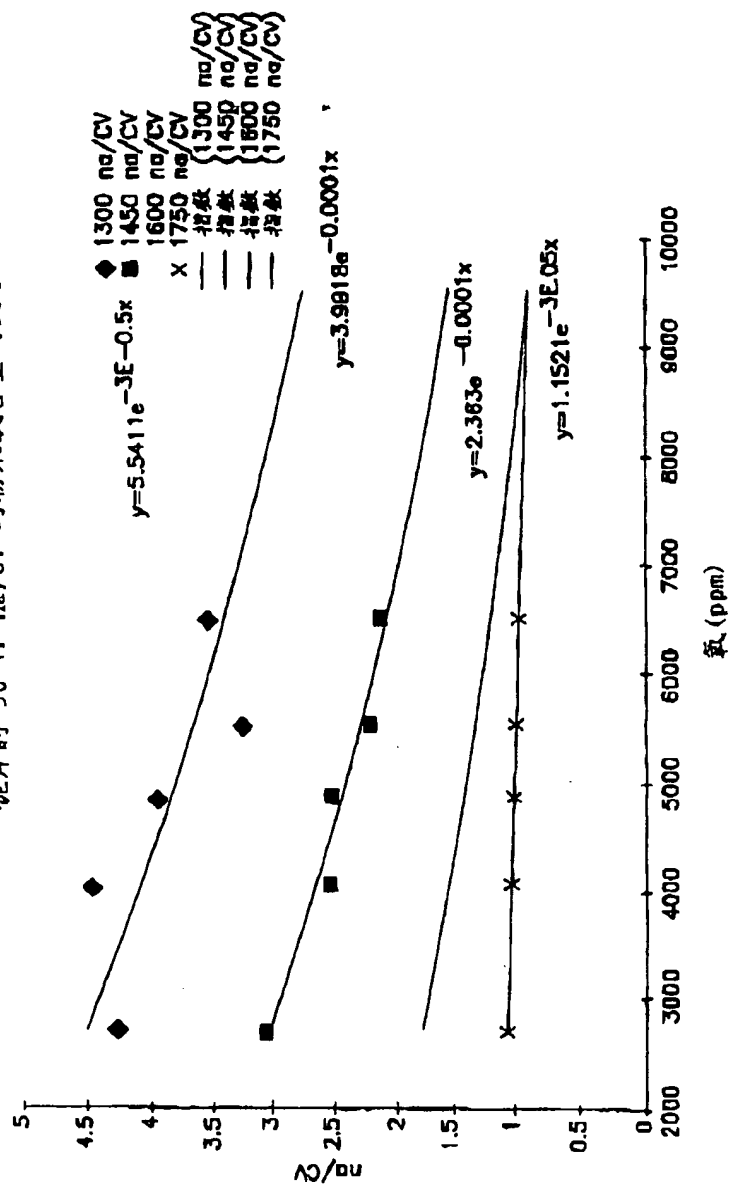


图 6

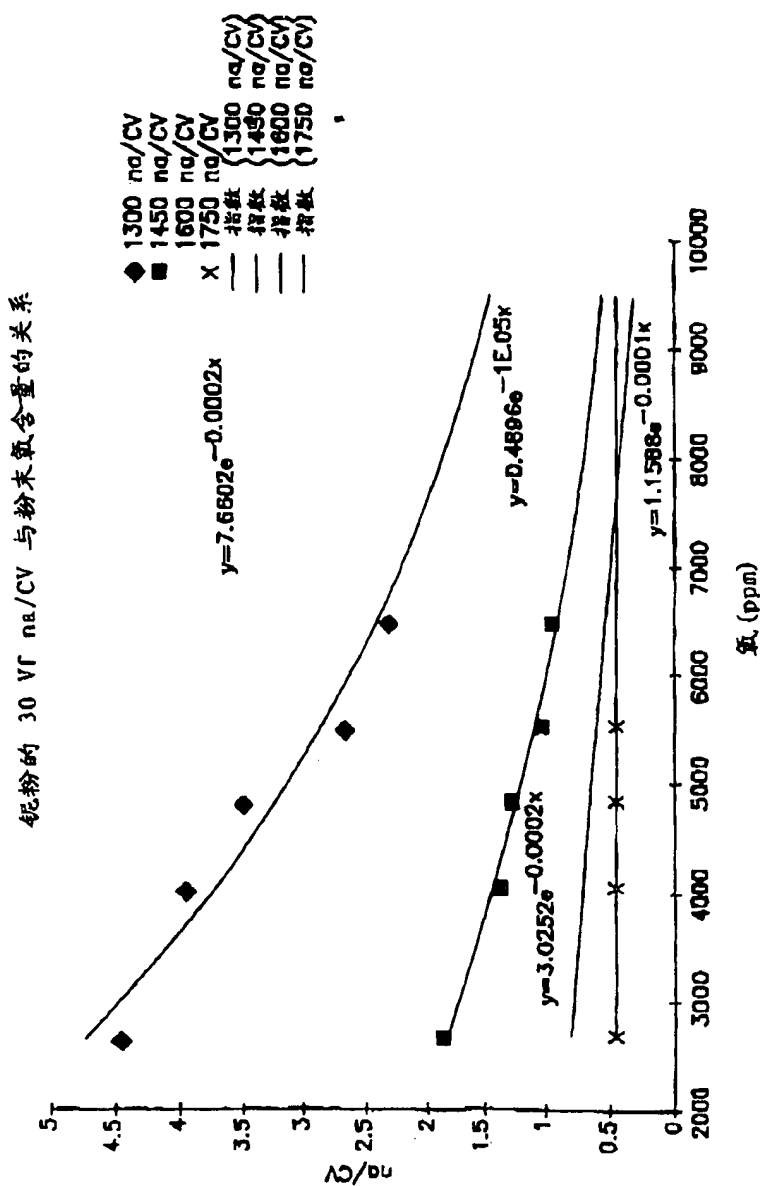


图 7

99.03.15

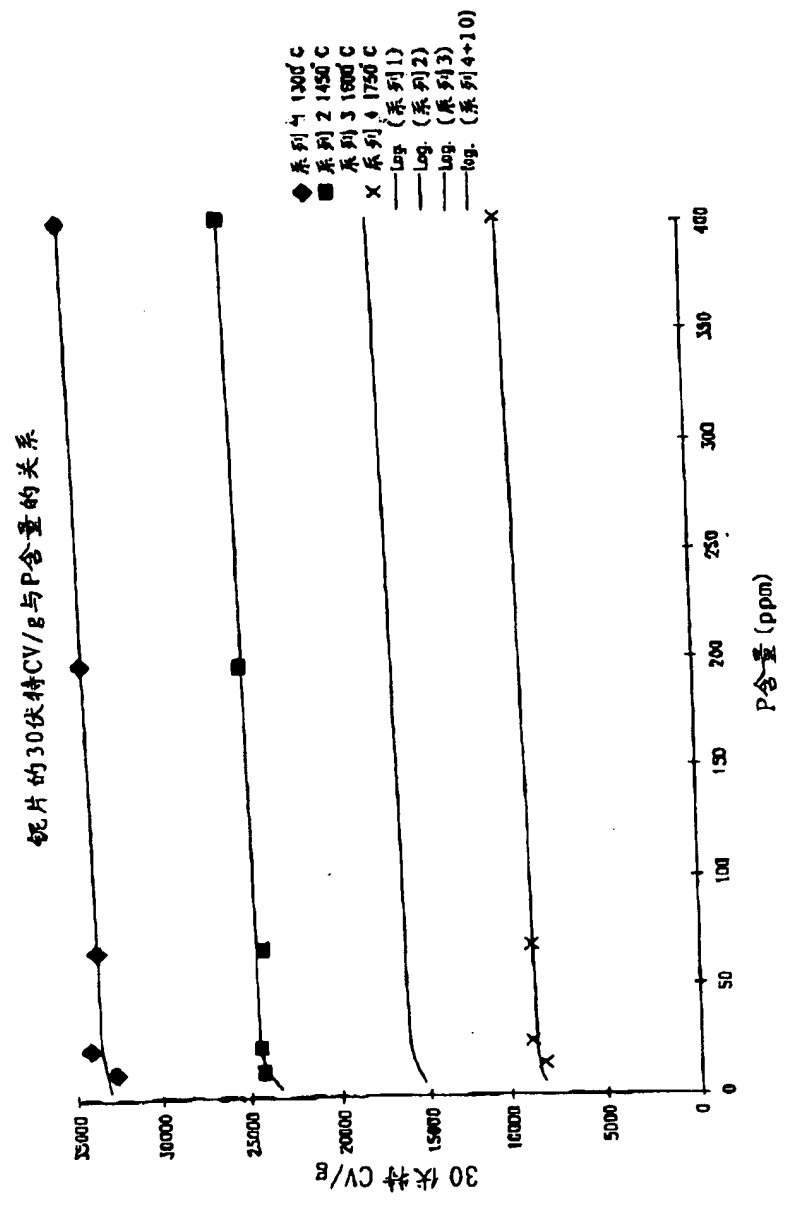


图 8

99.09.19

钽片的泄漏 α /CV与P含量的关系

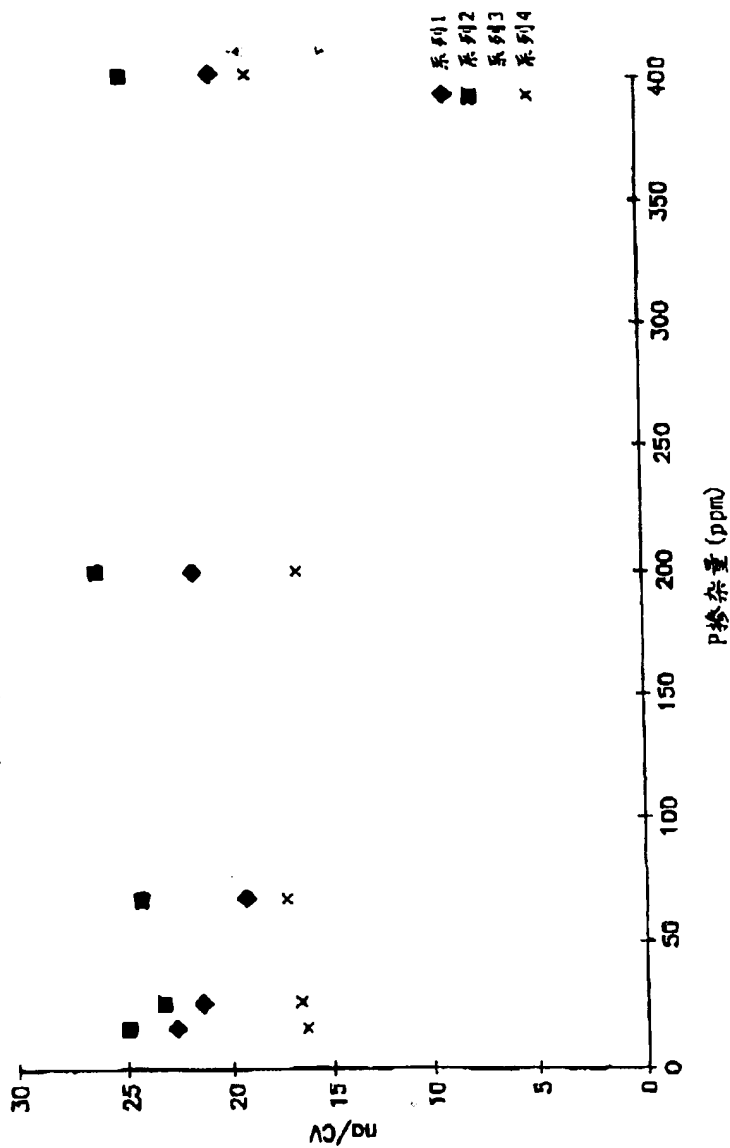


图 9